



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

②7 EP 0 198 558 B1

⑩ DE 36 88 209 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
D 01 F 9/12

C 08 J 5/04  
C 08 J 5/24  
C 04 B 35/52  
H 01 M 4/96

DE 36 88 209 T 2

②1	Deutsches Aktenzeichen:	36 88 209.7
②6	Europäisches Aktenzeichen:	86 200 624.4
②6	Europäischer Anmeldetag:	14. 4. 86
②7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	22. 10. 86
②7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	7. 4. 93
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	22. 7. 93

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

15.04.85 US 723123

⑦3 Patentinhaber:

The Dow Chemical Co., Midland, Mich., US

⑦4 Vertreter:

Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.  
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,  
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Prechtel,  
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Böhm, B., Dipl.-Chem.Un-  
iv.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

②4 Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

⑦2 Erfinder:

Geus, John Wilhelm, NL-3723 GJ Bilthoven, NL;  
Linowski, John Walter, Midland Michigan 48640, US

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffilamenten und durch dieses Verfahren erhaltene Kohlenstofffilamente.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 36 88 209 T 2

WW/SH  
Europäische Patentanmeldung  
Nr. 86 200 624.4  
DEU 2689

THE DOW CHEMICAL COMPANY

Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Filamenten und  
durch dieses Verfahren erhaltene Kohlenstoff-Filamente

#### BESCHREIBUNG

##### Hintergrund der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Kohlenstoff-Filament mit einer kristallinen graphitischen Struktur und einer Morphologie, die durch eine fischgrätenartige Anordnung von symmetrisch gestapelten Graphitschichten entlang der Achse des Filaments definiert ist, und ein Verfahren zur Herstellung dieses Filaments.

Kohlefasern sind in der Technik bekannte Formen von Kohlenstoff und besitzen einen Durchmesser von normalerweise 5 bis 15  $\mu\text{m}$ . Sie sind flexibel, leicht, hitzestabil und in hohem Maße chemisch inert, und sie sind gute thermische und elektrische Leiter. Solche Kohlefasern werden durch Carbonisierung eines organischen Polymergarns, z.B. von Rayon oder Polyacrylnitril unter Bildung einer aus einer Vielzahl von Fibrillen aufgebauten Fasern hergestellt. Der wichtigste Parameter zur Charakterisierung von Kohlefasern ist die bevorzugte Orientierung, d.h. das Ausmaß, mit dem Kohlenstoff-

oder Graphitmikrokristallite parallel zur Faserachse orientiert sind. Die thermische und elektrische Leitfähigkeit sowie die intrinsische Zugfestigkeit und der Young'sche Modul steigen mit zunehmender bevorzugter Orientierung an.

Kohlefasern können in zwei Kategorien eingeteilt werden, in Fasern mit geringem Modul, die einen Young'schen Modul von unter etwa 140 GPa besitzen, und Hochleistungsfasern mit einem Young'schen Modul über etwa 170 GPa und einer sehr hohen Zugfestigkeit.

Es ist ebenfalls bekannt, Hochleistungs-Kohlefasern aus Polymerfasern, wie etwa Polyacrylnitrilfasern, durch Carbonisierung der Fasern und anschließende Behandlung der Fasern in einer inerten gasförmigen Atmosphäre bei erhöhter Temperatur herzustellen. Um die Fasern mit der gewünschten hohen mechanischen Festigkeit auszustatten, müssen sie bei der sehr hohen Umkristallisationstemperatur einer Zugbelastung ausgesetzt werden. Teilweise als Ergebnis der angewendeten mechanischen Kraft haben die Graphitschichten in der Faser parallel zur Achse der Faser orientierte Ebenen.

Es ist ersichtlich, daß die zur Herstellung von Kohlefasern durch gegenwärtig bekannte Methoden erforderlichen Prozeduren sehr kostspielig sind. Demzufolge ist es bis jetzt nur möglich gewesen, daß Kohlefasern in Anwendungsbereichen eingesetzt werden, wo die erforderliche Fasermenge relativ klein und der Preis des fertiggestellten Produkts nicht kritisch ist. Für kommerzielle Anwendungen im großen Maßstab sind jedoch die Kosten der Herstellung von Kohlefasern in großen Mengen immer noch ein Hindernis.

In einer jüngeren Entwicklung wurde eine neue Methode zur Herstellung von Graphitfasern offenbart, worin die Fasern mit hoher Ausbeute durch Pyrolyse eines Kohlenwasserstoffgases

erzeugt werden, U.S.-Patent Nr. 4,391,787 (G.G. Tibbetts). Bei dieser Methode wird gasförmiges Methan oder dgl. mit einem Chromoxidfilm auf einer Seite einer dünnen, Wasserstoff-durchlässigen Wand in Kontakt gebracht, während gleichzeitig Wasserstoff in der entgegengesetzten Seite der durchlässigen Wand gelöst und die Wand und das Gas auf eine Temperatur von 925° bis 1075° erhitzt werden, um an der ersten Wandoberfläche Graphitfasern aus dem kohlenstoffhaltigen Gas zu bilden.

Ein Artikel des gleichen Wissenschaftlers im Journal of Crystal Growth 66 (1984), 632-638 betrifft röhrenförmige Kohlenwasserstoffwhisker. Diese Whisker werden durch Zersetzung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen auf katalytischen Submikron-Teilchen bei Temperaturen über 900°C gezüchtet. Gemäß der Lehre dieses Artikels sind Kohlenstoff-Filamente stets röhrenförmig.

Weiterhin offenbart die europäische Patentanmeldung Nr. 0 136 497 ein Verfahren zur Herstellung feiner Kohlefasern, worin ein gemischtes Gas, das aus einem Gas einer organischen Metallverbindung und einem Trägergas besteht, bei einer erhöhten Temperatur umgesetzt wird. Die tatsächlich bei diesem Verfahren eingesetzte Temperatur wird als von 1010 bis 1300°C angegeben.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Gemäß vorliegender Erfindung wurde jetzt festgestellt, daß Hochleistungs-Kohlenstoff-Filamente (ein einzelner Strang von Carboniten im Gegensatz zu einer Kohlefaser, die z.B. aus einer Polymerfaser hergestellt wurde) durch Behandeln eines geeigneten hitzestabilen Trägers, auf dem im wesentlichen vollständig reduzierte, monokristalline Metallteilchen abge-

schieden sind, mit einem kohlenstoffhaltigen Gasgemisch hergestellt werden können.

Der Durchmesser der Metallteilchen ist größer als etwa 5 Nanometer (nm) und vorzugsweise größer als etwa 10 nm. Der Träger und die Metallteilchen werden einer Temperatur von etwa 250° bis zu etwa 700°C bis 800°C ausgesetzt. Der obere Temperaturbereich von 700°C bis 800°C ist von den experimentellen Bedingungen, wie etwa der Art des Katalysators, dem Kohlenstoff-liefernden Gas und dgl. abhängig.

Die erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Filamente sind durch eine einzigartige kristalline, graphitische Struktur und eine Morphologie gekennzeichnet, die durch eine fischgrätenartige Anordnung der Graphitschichten entlang der Achse der Filamente definiert ist. Das kohlenstoffhaltige Gas kann ein beliebiges geeignetes Gas sein, wie etwa Kohlenmonoxid und Wasserstoff, Methan oder andere Kohlenwasserstoffe oder Gemische davon.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Filamenten, umfassend die Schritte des Behandeln eines hitzestabilen Trägers, auf dem im wesentlichen vollständig reduzierte, monokristalline Metallteilchen abgeschieden sind, mit einem kohlenstoffhaltigen Gas bei einer Temperatur von etwa 250°C bis zu etwa 700 bis 800°C für eine ausreichende Zeitdauer, um Kohlenstoff-Filamente einer gewünschten Dimension auf dem Träger zu bilden, wobei die oberen Temperaturgrenzen durch die Stabilität eines Metallcarbids bedingt sind, das vor der Nukleation von filamentartigem Kohlenstoff gebildet wird, wobei die Filamente gekennzeichnet sind durch eine kristalline graphitische Struktur und eine Morphologie, die durch eine fischgrätenartige Anordnung der Graphitschichten entlang der Achse der Filamente

definiert ist, und des anschließenden Abtrennens der Kohlenstoff-Filamente vom Träger und/oder den Metallteilchen.

#### Beschreibung der Zeichnungen

Im folgenden wird die Erfindung ausführlich unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben, worin:

Figur 1 ein Diagramm ist, das die Magnetisierung in willkürlichen Einheiten gegenüber der Zeit zeigt.

Figur 2 eine idealisierte Ansicht eines Kohlenstoff-Filaments ist, die seine morphologischen Merkmale zeigt.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Bei dem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung müssen die verwendeten Metallteilchen eine ausreichende Affinität für Kohlenstoff besitzen. Dies bedeutet, daß die Metallteilchen eine ausreichende Fähigkeit zum Transport von Kohlenstoff aufweisen müssen, da die Rate des Kohlenstoff-Filamentwachstums gleich der Rate des Transports von Kohlenstoff durch das Metallteilchen ist. Aus diesem Grund kann man Platin- oder Palladiumteilchen verwenden. Kupfer, das eine geringe Affinität für Kohlenstoff besitzt, ist jedoch beispielsweise ungeeignet. Vorzugsweise müssen die verwendeten Metallteilchen in der Lage sein, instabile Metallcarbide zu bilden. Besonders gute Ergebnisse erhält man, wenn Eisen, Kobalt oder Nickel oder Legierungen dieser Metalle als Metallteilchen verwendet werden.

Der minimale Durchmesser der für ein Filamentwachstum geeigneten Metallteilchen ist etwa 5 nm. Bei Verwendung kleinerer Teilchen wurde gefunden, daß kein ausreichendes Wachstum von Kohlenstoff-Filamenten stattfinden kann. Vorzugsweise ist der

minimale Durchmesser des Metallteilchens etwa 10 nm. Metallteilchen mit einem Durchmesser von  $> 10$  nm eignen sich besonders für das Filamentwachstum.

Es ist wichtig, daß die Metallteilchen im wesentlichen vollständig reduziert sein sollten, da nicht vollständig reduzierte Metallteilchen einen oxidischen Kontakt mit dem hitzestabilen Träger aufweisen, der das Wachstum von Kohlenstoff-Filamenten hemmt. Weiterhin dürfen die Metallteilchen keine Korngrenzen enthalten, d.h. die Metallteilchen dürfen keine Grenzflächen von Kristallen mit unterschiedlichen Kristallorientierungen besitzen.

Ohne auf irgend eine Weise daran gebunden zu sein, nimmt man an, daß der Mechanismus des Wachstums der Kohlenstoff-Filamente der folgende ist. Das kohlenstoffhaltige Gas wird zu Kohlenstoff zersetzt und an der Metall-Gas-Grenzfläche der Metallteilchen adsorbiert. Anschließend wandern die in die Oberfläche der Metallteilchen aufgenommenen Kohlenstoffatome in das Metall und reagieren entweder mit dem Metall unter Bildung eines Carbids oder lösen sich im Metall.

Bei ferromagnetischen Metallen kann die Bildung eines Carbids durch Messung der Magnetisierung bestimmt werden. Da die Sättigungsmagnetisierung von Nickel-, Eisen- und Cobaltcarbiden entweder 0 oder beträchtlich geringer als die des reinen Metalls ist, zeigt der bei Behandlung der Metallteilchen mit dem kohlenstoffhaltigen Gas beobachtete Abfall der Magnetisierung, daß der Kohlenstoff unter Bildung eines Metallcarbids reagiert hat.

Nach Bildung des Metallcarbids oder nach Lösung von Kohlenstoff im Metall schreitet die Nukleation von Kohlenstoff an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Substrat fort.

Die Graphit-Kristallkeime wachsen anschließend zu Kohlenstoff-Filamenten. Bei ferromagnetischen Metallen geht die Magnetisierung bei Behandlung der Metallteilchen mit einem kohlenstoffhaltigen Gas durch ein Minimum. Diese Änderung in der Magnetisierung kann interpretiert werden, daß sie auf die Nukleation von Graphit nach Bildung der Metallcarbide durch Reaktion des Metalls mit dem kohlenstoffhaltigen Gas zurückzuführen ist.

Bei Metallen, die keine Carbide in großen Mengen bilden können, findet die Nukleation von Graphit aus im Metall gelösten Kohlenstoffatomen statt. Da die Kohlenstoffmenge, die in Metallen gelöst werden kann, die nicht in der Lage sind, ein Carbid in großen Mengen zu bilden, relativ gering ist, findet die Nukleation von Graphit an der Grenzfläche mit dem Substrat vermutlich langsamer statt.

Das Wachstum von Graphitschichten aus den Metallteilchen führt zur Bildung von Kohlenstoff-Filamenten. Vermutlich werden die Graphitschichten durch epitaxiales Wachstum an der Grenzfläche der Metall- oder möglicherweise Metallcarbidoberfläche und dem Träger gebildet. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Graphitkristalliten und dem Metallteilchen bleibt der Durchmesser der wachsenden Kohlenstoff-Filamente im wesentlichen gleich wie der Durchmesser des Metallteilchens. Das Wachstum von Graphitschichten an der Metall-Kohlenstoff-Grenzfläche wird durch die Transportrate von Kohlenstoff durch das Metallteilchen bestimmt. Folglich ist das Wachstum von Graphit an der Metall-Graphit-Grenzfläche an jenen Stellen schneller, die näher an der Metall-Gas-Grenzfläche sind, und umgekehrt ist das Wachstum von Graphit an der Metall-Graphit-Grenzfläche an jenen Stellen langsamer, die von der Metall-Gas-Grenzfläche weiter entfernt sind. Die unterschiedlichen Transportraten von Kohlenstoff durch die



Metallteilchen führen somit zu unterschiedlichen Wachstumsraten von Graphit an der Metall-Graphit-Grenzfläche, was zu einer fischgrätenartigen Struktur führt.

Auf andere Weise ausgedrückt, wird das Metallteilchen durch die Graphitschichten, die an der Grenzfläche sequentiell erzeugt werden, nach oben geschoben. Die Geschwindigkeit, mit der die Kohlenstoffatome transportiert werden, variiert jedoch an unterschiedlichen Stellen der Grenzfläche. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit von Kohlenstoffatomen durch die Metallteilchen die Wachstumsrate der Kohlenstoff-Filamente bestimmt. Da die Länge des Wegs variiert, der von unterschiedlichen Stellen der Metall-Gas-Grenzfläche zur Metall-Kohlenstoff-Grenzfläche wandernden Kohlenstoffatomen zurückgelegt wird, variiert die Anzahl der an der Grenzfläche eintreffenden Kohlenstoffatome pro Zeiteinheit gemäß den relativen Positionen. Als Ergebnis werden stapelförmige Graphitschichten gebildet, die zur gewünschten fischgrätenartigen Struktur führen.

Die Zahl von Kohlenstoff-Filamenten, die pro Flächeneinheit des Trägers wächst, kann durch Veränderung der Anzahl von Metallteilchen pro Flächeneinheit der Trägerfläche variiert werden. Eine kleine Anzahl von Metallteilchen pro Flächeneinheit der Trägeroberfläche führt zu einer geringen Dichte von Kohlenstoff-Filamenten auf der Trägeroberfläche, während eine große Anzahl von Metallteilchen pro Flächeneinheit der Trägeroberfläche zu einem dichten Netzwerk von Kohlenstoff-Filamenten führt.

Die Größe der Metallteilchen kann z.B. durch Sintern der Metallteilchen bei einer erhöhten Temperatur reguliert werden. Folglich kann der Durchmesser der Kohlenstoff-Filamente durch Kontrolle der Größe der Metallteilchen reguliert wer-

den. Es ist wichtig, daß die Größenverteilung der Metallteilchen vorzugsweise in einem engen Bereich ist, so daß die erzeugten Filamente eine entsprechend gleichförmige Durchmesser-  
verteilung zeigen.

Die beim Verfahren gemäß vorliegender Erfindung verwendeten getragenen Metallteilchen können prinzipiell durch Techniken erzeugt werden, die für die Erzeugung von getragenen Metallkatalysatoren bekannt sind, und prinzipiell können die gleichen Trägermaterialien, z.B. Siliciumoxid, Aluminiumoxid und andere inerte Trägermaterialien verwendet werden, vorausgesetzt, daß solche Trägermaterialien wünschenswerte Metallteilchen-Träger-Wechselwirkungen zeigen, um die Bildung von Kohlenstoff-Filamenten aus den getragenen Metallteilchen zu fördern.

Die Metallteilchen-Träger-Systeme müssen jedoch bestimmte Erfordernisse erfüllen, und diese sollte man in Betracht ziehen, insbesondere diejenigen Faktoren, die den Durchmesser der Teilchen und ihre Verteilung steuern. Nur diejenigen Methoden und Träger, bei denen Metallteilchen von im wesentlichen gleichförmigen Durchmessern erzeugt werden, eignen sich für die Zwecke dieser Erfindung. Es ist natürlich naheliegend, daß für bestimmte Anwendungsformen die Teilchengröße variieren kann, um Filamente mit einer etwas ungleichförmigen Durchmesser-  
verteilung zu erzeugen.

Bei der Herstellung der für die Verwendung im Verfahren gemäß vorliegender Erfindung geeigneten Metallteilchen-Träger-Systeme ist es wichtig, eine hohe Beladung mit vollständig reduzierten Metallteilchen zu erreichen. Wenn die Dichte von Metallteilchen pro Flächeneinheit des Trägers zu hoch ist, sind die erzeugten Kohlenstoff-Filamente kürzer als wenn die Dichte der Metallteilchen pro Flächeneinheit gering ist. Demnach kann die Länge des Filamentwachstums auf dem Träger

durch richtige Einstellung der Verteilungsdichte von Metallteilchen auf dem Träger gesteuert werden.

Eine geeignete Methode zur Erzeugung von Metallteilchen-Träger-Systemen gemäß vorliegender Erfindung ist durch Dampfabscheidung eines Metalles, z.B. Nickel, auf einem nicht-metallischen Träger, der z.B. aus Aluminiumoxid hergestellt ist, gefolgt von einer Hitzebehandlung des Trägers (mit den am Träger haftenden Metallteilchen) in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre. Eine andere geeignete Methode ist die wohlbekannte Abscheidungs-Präzipitationstechnik, gefolgt von einer geeigneten Reduktionsbehandlung, wobei die gewünschte Größe von Metallteilchen erzeugt wird. Andere wohlbekannte Techniken zur Erzeugung von Metallteilchen-Träger-Systemen können vorteilhaft verwendet werden, wie etwa z.B. Lösungsabscheidung, Elektroabscheidung, Abscheidung von kolloidalem Metall und dgl..

Eine besonders geeignete Technik ist die Zersetzung eines gasförmigen Carbonyl des gewünschten Metalls oder eines Gemisches von gasförmigen Carbonylen des gewünschten Metalls oder von gasförmigen metallorganischen Verbindungen, die thermisch zersetzbar sind. Bei Durchführung solcher Prozeduren unter Verwendung des Trägers mit einem Fließbettreaktor ist ein besonderer Vorteil, daß im gleichen Reaktor sowohl das getragene Metall-Teilchen-System erzeugt werden kann als auch die Kohlenstoff-Filamente gebildet und gezüchtet werden können.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren spielen die durch die richtige Temperatur und den richtigen Druck und die richtige Zusammensetzung der unterschiedlichen Reaktanden und resultierenden Produkte definierten thermodynamischen Bedingungen eine bedeutende Rolle beim Prozeß des Filamentwachstums. Insbesondere die Wahl der Temperatur ist vorzugsweise von etwa 250° bis zu etwa 700°C bis 800°C, sie darf aber nicht

höher als diejenige sein, bei der die entsprechenden gebildeten Metallcarbide noch stabil sind.

Es ist anzumerken, daß das Phänomen der Bildung von Kohlenstoffabscheidungen in der Literatur ausführlich erforscht und beschrieben wurde. Daher sind verschiedene Formen von Kohlenstoffabscheidungen, einschließlich der filamentartigen Form, in Veröffentlichungen von Baker et al. und Rostrup Nielson (Journal of Catalysis 26, 51-62 (1972) und Journal of Catalysis 48, 155-165 (1977)) beschrieben. Diese Veröffentlichungen betreffen jedoch die Forschung an konventionellen getragenen Metallkatalysatoren, die eine große Trägeroberfläche bei einer geringen Metallteilchenbeladung auf der Trägeroberfläche aufweisen.

Daher fanden die Autoren in den zuvor genannten Veröffentlichungen, daß die Kohlenstoff-Mikrokristallite in den Kohlenstoff-Filamenten einen geringen Orientierungsgrad aufwiesen und daß daher die mechanische Festigkeit gering war. Messungen der Gasphase im Gleichgewicht mit den Kohlenstoff-Filamenten wurden als Hinweis interpretiert, daß die thermodynamische Stabilität des Kohlenstoffs in den Filamenten beträchtlich geringer als die von Graphit war. Dies wurde ebenfalls als Hinweis angesehen, daß die Kristallinität der Filamente gering war.

Überraschenderweise ist die mechanische Festigkeit der Kohlenstoff-Filamente gemäß vorliegender Erfindung sehr hoch. Tatsächlich ist die Festigkeit der Filamente so hoch, daß bei Verwendung von Aluminiumoxid als Trägerstruktur die Filamente in das Aluminiumoxid wuchsen, wodurch eine vollständige Zersetzung des Trägers verursacht wurde.

Es kann festgestellt werden, insbesondere durch die Methode der Elektronendiffraktion in einem ausgewählten Bereich, daß

die Kohlenstoff-Filamente symmetrisch angeordnete oder gestapelte, kristalline Graphitschichten enthalten, welche die hier zuvor beschriebene fischgrätenartige Struktur bilden. Das Vorhandensein von gestapelten Graphitschichten, ihre Orientierung und die resultierende mechanische Festigkeit sind somit bisher von Forschern auf diesem Fachgebiet nicht erkannt worden.

Beim Verfahren gemäß vorliegender Erfindung führt das Wachstum der Kohlenstoff-Filamente auf dem Metallteilchen-Trägersystem zu einem dichten Netzwerk von Kohlenstoff-Filamenten, welche die Reste des zerfallenen Trägers enthalten und ein Metallteilchen am Wachstumsende des Filaments aufweisen. Während des Wachstums des Filaments ist es wichtig, daß der Reaktor ausreichend groß ist, um eine beträchtliche Volumenerhöhung der wachsenden Filamente zu ermöglichen. Der Reaktor kann von einem beliebigen geeigneten Typ sein, dessen Auswahl im allgemeinen durch die spezifische Konfiguration (Länge, Dichte etc.) der erhaltenen Kohlenstoff-Filamentbündel bestimmt wird. Zur Vermeidung von räumlichen Volumenbeschränkungen könnte ein Fließbettreaktor verwendet werden. In einer solchen Vorrichtung werden der Träger und die Metallteilchen in einem fluidisierten Zustand mittels eines strömenden Gases suspendiert, das eine Kohlenstoffquelle als Ausgangsmaterial für das Wachstum von Kohlenstoff-Filamenten auf dem Träger enthält.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann ein sogenanntes Sekundärwachstum des Durchmessers der Kohlenstoff-Filamente durch Behandeln der gebildeten Filamente mit der fischgrätenartigen Struktur bei einer Temperatur über etwa 900°C in Gegenwart eines kohlenstoffhaltigen Gases erreicht werden. Es ist ersichtlich, daß das Kohlenstoff-Sekundärwachstum auf der äußeren Oberfläche des Filaments zu einer Filament-Verbundstruktur von einzigartiger mechanischer Festigkeit führen kann.

Eine derartige Struktur besitzt eine gewisse Analogie zu einem Sperrholzverbundstoff. Bei den höheren Temperaturen findet ein weiteres Wachstum der Filamente in der Längsrichtung nicht statt, aber Kohlenstoff wird an den äußeren Oberflächen der Filamente abgeschieden, wodurch der Durchmesser der Filamente vergrößert wird. Um einen einigermaßen gleichförmigen Durchmesser der Filamente zu behalten, darf die Zugänglichkeit der Filamente für die Gasphase innerhalb des Reaktors nicht deutlich unterschiedlich sein. Diese Bedingung ist besonders gut in einem Fließbettreaktor erfüllt, in dem eine hervorragende Zugänglichkeit der Filamente für die Gasphase stattfinden kann.

Sofern erwünscht, können die gemäß vorliegender Erfindung gebildeten Filamente vom Träger und/oder den Metallteilchen durch eine chemische oder mechanische Behandlung abgetrennt werden. Wenn der Träger beispielsweise aus Siliciumoxid gebildet ist, kann er in einer alkalischen Lösung schnell aufgelöst werden. Wenn sowohl die Metallteilchen als auch der Träger entfernt werden müssen, ist entsprechend die Verwendung eines Aluminiumoxidträgers günstig, da eine saure Lösung zur Auflösung sowohl des Aluminiumoxidträgers als auch der Metallteilchen führt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die isolierten Kohlenstoff-Filamente (ohne den Träger und/oder die Metallteilchen) mit einem geschmolzenen Polymer oder Monomer oder Gemischen davon vereinigt werden, das anschließend unter Bildung eines Filament-verstärkten Polymerverbundstoffes polymerisiert wird. Bei einer statistischen Orientierung der Filamente im Verbundstoff sind die Filament-imprägnierten Materialien in jeder Richtung fester und zeigen keine besonders hervorgehobene mechanische Festigkeit in einer bestimmten Richtung.

Wenn eine hohe mechanische Festigkeit in einer Richtung erforderlich ist, kann man eine andere erfindungsgemäße Prozedur verwenden. Nach Vereinigung der Kohlenstoff-Filamente mit einem geschmolzenen Polymer oder Monomer oder einem Gemisch davon werden die Kohlenstoff-Filamente in der geschmolzenen Masse dispergiert und die so erhaltene Suspension wird einer mechanischen Scherung unterworfen, wodurch die Kohlenstoff-Filamente in einer Richtung parallel zur Richtung des Polymerflusses orientiert werden. Eine anschließende Verfestigung oder Polymerisierung fixiert die Orientierung der Kohlenstoff-Filamente innerhalb des verfestigten Polymers.

Filamente, die bei Temperaturen von etwa 250°C und bis zu etwa 700°C bis 800°C hergestellt worden sind, zeigen eine Beständigkeit gegenüber Druck, die viel höher als die gegenüber Zug ist. Obwohl diese Filamente eine hohe Beständigkeit gegen Druck besitzen, können sie immer noch mit großem Nutzen zur Erzeugung von Verbundstoffen mit einer hohen Zugfestigkeit verwendet werden. Zum Erreichen dieses Ziels kann ein Gemisch dieser Filamente und Polymermaterials vor der Verfestigung des Gemisches mit Druck behandelt werden, um einen Polymerverbundstoff mit einer höheren Zugfestigkeit zu erzeugen.

Gemäß einem anderen Gesichtspunkt der Erfindung können ferromagnetische Teilchen, wie etwa Nickel, metallisches Eisen oder Legierungen davon, für das Wachstum der Kohlenstoff-Filamente verwendet werden. Diese Metallteilchen befinden sich an der Spitze der Filamente. Da diese Teilchen ferromagnetisch sind, orientieren sich die Filamente in einem elektrischen und/oder magnetischen Feld. Wenn Filamente mit ferromagnetischen Teilchen an ihren Enden oder wenn Filamente mit ferromagnetischen Teilchen an ihren Enden in Kombination mit geschmolzenen Polymeren, Monomeren oder Gemischen davon einem elektrischen und/oder magnetischen Feld ausgesetzt

werden, werden orientierte Filamente erzeugt oder es werden orientierte Fasern beim Härten des Polymers erzeugt, um einen Verbundstoff mit orientierten Filamenten zu bilden. Im Fall von Verbundstoffen kann man geeignete Prozeduren verwenden, die den Herstellern von Magnetbändern bekannt sind.

Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Tempertur nach Bildung der Filamente stark auf über etwa 1000°C und bis zu etwa 1800°C erhöht. Auf diese Weise erreicht man eine Reorientierung der Kristalle in den Filamenten, was zu einer erhöhten Kristallinität und verbesserten physikalischen Eigenschaften des Filaments führt.

Bei Verwendung ferromagnetischer Metallteilchen für das Wachstum der Kohlenstoff-Filamente können diese Filamente in einer parallelen Beziehung zueinander orientiert werden, indem das Substrat in ein elektrisches oder magnetisches Feld mit der gewünschten Stärke gegeben wird, um das Wachstum der Fasern auf parallele Weise zu fördern. Wenn man Filamente eines größeren Durchmessers wünscht, ergeben, wie hier zuvor festgestellt, relativ dünne Filamente mit einer fischgrätenartigen Struktur eine Außenoberfläche, die für Gasmoleküle leicht zugänglich ist, so daß die Filamente mit einem kohlenstoffhaltigen Gas bei einer erhöhten Temperatur von etwa 900° bis etwa 1100°C, d.h. einer Temperatur, bei der die Filamente nicht länger in einer Längsrichtung wachsen, behandelt werden können. Nach Beendigung der Behandlung bei einer derart erhöhten Temperatur kann die Temperatur weiter auf über etwa 1100° und günstiger bis zu etwa 1800°C erhöht werden. In Anbetracht der Tatsache, daß der Ferromagnetismus bei erhöhten Temperaturen abnimmt und schließlich verschwindet, ist es wünschenswert, die Enden der Filamente, wo sich die ferromagnetischen Teilchen befinden, bei einer tieferen Temperatur zu halten.



Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können gestreckte Kohlefasern des Standes der Technik oder erfindungsgemäße Filamente mit einer hohen Temperatur in einem engen Bereich bezüglich der Längsrichtung der Fasern oder Filamente behandelt werden, wobei dieser enge Temperaturbereich über die Fasern oder Filamente streicht. Vorzugsweise wird dieser enge Hochtemperaturbereich durch Verwendung eines Hochfrequenzgenerators erzeugt. Dieses Verfahren ist daher zu dem für die Herstellung und Reinigung von Silicium-Einkristallen verwendeten Zonenschmelzen analog.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Kohlenstoff-Filamente können für alle bisher für (Hochleistungs-) Kohlenstoff-Filamente bekannte Zwecke eingesetzt werden. Insbesondere können sie dank ihrer hervorragenden mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften zur Herstellung von Elektroden für elektrochemische Anwendungen eingesetzt werden. Zu diesem Zweck erfolgt das Wachstum der Fasern unter Verwendung eines flachen Substrats in einem begrenzten Volumen, gegebenenfalls in Gegenwart eines elektrischen oder magnetischen Feldes. Das Ergebnis des begrenzten verfügbaren Volumens ist das resultierende Netzwerk von Filamenten sehr dicht. Die Metallspitzen können anschließend durch Behandlung mit einer Säure entfernt werden, da die Kohlenstoff-Filamente sich nicht in einer Säure lösen. Wenn nach Bildung der Filamente die Temperatur vorzugsweise auf über etwa 900°C erhöht wird, während die Atmosphäre des kohlenstoffhaltigen Gasgemisches beibehalten wird, wachsen Kohlenstoffabscheidungen auf den Filamenten, so daß ein extrem dichter und monolithischer Block von graphitisierten Kohlenstoff-Filamenten erzeugt wird.

Beispiel 1 - Herstellung eines Ni-auf-Siliciumoxid-Substratvorläufers

2.475,7 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 1.200 g Harnstoff wurden in 10 l Wasser gelöst. Anschließend wurden 500 g Siliciumoxid mit einer Oberfläche von  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  in der Lösung suspendiert (Degussa). Die Suspension wurde unter heftigem Rühren auf  $368^\circ\text{K}$  erhitzt und für 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeitdauer war der gelöste Nickel im wesentlichen vollständig präzipitiert. Das mit dem präzipitierten Nickel beladene grüne Siliciumoxid wurde von der Flüssigkeit abgetrennt und gründlich gewaschen. Anschließend wurde es für 24 Stunden bei  $403^\circ\text{K}$  getrocknet. Die trockene Masse wurde anschließend zu Tabletten mit einem Durchmesser von etwa 1,5 mm und einer Dicke von etwa 4 mm gepreßt. Die Tabletten wurden mit einem Messer in Teilchen von 0,15 mm bis 0,30 mm geschnitten. 1 bis 3 g der obigen Nickel-beladenen Teilchen wurden in einen Quarzrohrreaktor gebracht, dessen Innendurchmesser 10 mm war. Das Material wurde in einem Strom von 10 %  $\text{H}_2$  in Stickstoff für mindestens 72 Stunden bei  $723^\circ\text{K}$  dehydriert. Zur Erhöhung des Reduktionsgrades wurden die Nickelteilchen schließlich im  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Strom für 1 Stunde bei  $950^\circ\text{K}$  gehalten.

Beispiel 2 - Herstellung eines Eisen-auf- $\delta$ -Aluminiumoxid-Substratvorläufers

500 g Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  (Degussa C) wurden in 3 l Wasser suspendiert. Die Temperatur der Suspension wurde auf  $353^\circ\text{K}$  erhöht. Anschließend wurden eine Sodalösung und eine Lösung von 3.615 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 5 l Wasser durch Rohre mit einem Innendurchmesser von 2 mm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in die Suspension eingespritzt. Die Einspritzrate der Sodalösung wurde derart gesteuert, um den pH-Wert auf einer konstanten Höhe von 6,0 zu halten. Nach

Beendigung des Einspritzens der Eisenlösung wurde das mit dem Eisen beladene braune Aluminiumoxid vom Träger abgetrennt und gründlich gewaschen. Das gewaschene Material wurde bei 393°K für 24 Stunden getrocknet. Anschließend wurde die getrocknete Masse zu Tabletten eines Durchmessers von etwa 1,5 mm und einer Dicke von etwa 4 mm gepreßt. Die Tabletten wurden durch ein Messer zu Teilchen von 0,15 mm bis 0,30 mm geschnitten. 1 bis 3 g der so erhaltenen Teilchen wurden in einen Quarzrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 10 mm gegeben. Das Eisen wurde reduziert, indem die Teilchen in einem Strom von 10 % H<sub>2</sub> in Argon bei 873°K für mindestens 10 Stunden gehalten wurden. Die Reduktion wurde vervollständigt, indem die Masse für mindestens 1 Stunde bei 950°K im H<sub>2</sub>/Argon-Strom gehalten wurde.

### Beispiel 3 - Wachstum von Kohlenstoff-Filamenten

Das Kohlenstoff-Filamentwachstum erfolgte durch Zufuhr von Gasgemischen, die typischerweise von etwa 1 bis etwa 10 Vol.-% eines kohlenstoffhaltigen Gases enthielten. Das Gasgemisch wurde in einen Quarzreaktor mit einem Innendurchmesser von 10 mm eingebracht, der etwa 1 bis etwa 3 g eines pelletierten Katalysators enthielt. Die Katalysatorpellets hatten einen Durchmesser von etwa 0,15 mm bis 0,30 mm.

Das Verhalten von Nickelkatalysatorteilchen mit dem gleichzeitigen Wachstum von filamentartigem Kohlenstoff wurde unter Verwendung eines frisch-reduzierten 50 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysators, der bei 870°K reduziert worden war, untersucht. Ein Gasgemisch von 10 Vol.-% Methan in Stickstoff wurde in den Quarzreaktor mit einer Fließrate von 0,8 cm<sup>3</sup>/s eingeleitet. Methan wurde als Kohlenstoffquelle ausgewählt, um eine Ostwald-Reifung der Nickelteilchen aufgrund eines Transports über Ni(CO)<sub>4</sub> zu verhindern.

Magnetisierungsmessungen wurden als Funktion der Zeit durchgeführt, um einen Einblick in den Wachstumsmechanismus des filamentartigen Kohlenstoffs zu erhalten. Die Magnetisierung wurde während der Carbonisierung bei drei verschiedenen Temperaturen, nämlich 576°K, 596°K und 611°K verfolgt. Anfänglich wurde eine Abnahme der Magnetisierung beobachtet. Nachdem die Magnetisierung ein Minimum durchschritten hatte, erhöhte sie sich allmählich wieder auf 70 % des Ursprungswerts, wie in Figur (2) gezeigt. Diese Änderungen in der Magnetisierung standen mit der Bildung eines Metallcarbids in Verbindung, die der Nukleation von Filamenten aus graphitischem Kohlenstoff vorausgeht. Die Elektronenmikroskopie zeigte, daß nur Nickelteilchen mit einem Durchmesser von größer als 10 nm ausschließlich beim Filamentwachstum beteiligt waren. Die Beobachtung der allmählichen Zunahme der Magnetisierung weist darauf hin, daß nach Nukleation von filamentartigem Kohlenstoff der Kohlenstoffgehalt der Katalysatorteilchen erheblich geringer als der Kohlenstoffgehalt in den frühen Stadien der Carbonisierung ist.

In einem ähnlichen Experiment wurde ein Gemisch von CO/H<sub>2</sub> mit einem Verhältnis von 0,5/1 verwendet. Es wurde das Wachstum von graphitischen Filamenten beobachtet. Es wurde gefunden, daß die Filamente relativ elektronentransparente Kanäle entlang ihrer Achsen und eine texturierte Struktur besitzen. Nickelteilchen an der Spitze dieser Filamente zeigten ein kegelförmiges Aussehen. Diffraktionsexperimente in einem ausgewählten Bereich wurden an einem Filament mit einem Durchmesser von 70 nm durchgeführt. Das Aussehen des Filaments war aufgrund seiner Geradheit erstaunlich. Ein derartiges Filament war besonders für die Analyse seiner Kohlenstoffmikrostruktur geeignet, da es nur eine wohldefinierte Achsenrichtung enthält. Es wurde festgestellt, daß zwei unterschiedliche Orientierungen der Graphitschichten vorhanden waren. Diese zwei unterschiedlichen Orientierungen befanden sich auf

entgegengesetzten Seiten der Filamentachse. Diese Mikrostruktur kann durch eine fischgrätenartige Anordnung der Graphitbasisebenen entlang der Filamentachse dargestellt werden, wie in Figur (2) gezeigt.

H/WW

Europäische Patentanmeldung

Nr. 86 200 624.4

THE DOW CHEMICAL COMPANY

DEU 2689

# P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Kohlenstoff-Filament mit einer kristallinen graphitischen Struktur und einer Morphologie, die durch eine fischgrätenartige Anordnung von symmetrisch gestapelten Graphitschichten entlang der Achse des Filaments definiert ist.
2. Kohlenstoff-Filament nach Anspruch 1, worin das Filament durch das Wachstum von Graphitschichten an einer Grenzfläche eines im wesentlichen vollständig reduzierten, monokristallinen Metallteilchens und eines hitzestabilen Trägers gebildet ist, wobei das Metallteilchen eine Größe von mehr als 5 Nanometer aufweist.
3. Kohlenstoff-Filament nach Anspruch 1 oder 2, umfassend das Metallteilchen.
4. Kohlenstoff-Filament nach Anspruch 2 oder 3, worin das Metallteilchen eine Größe von mehr als 10 Nanometer aufweist und worin der Durchmesser des Kohlenstoff-Filaments im wesentlichen gleich wie der Durchmesser des Metallteilchens ist.
5. Kohlenstoff-Filament nach einem der Ansprüche 2 bis 4, worin das Metallteilchen aus Eisen, Kobalt, Nickel oder Legierungen davon ausgewählt ist.
6. Kohlenstoff-Filament nach einem der Ansprüche 1 bis 5, einschließlich einem Sekundärwachstum von Kohlenstoff auf der äußeren Oberfläche des Filaments.

7. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Filamenten mit einer kristallinen graphitischen Struktur und einer Morphologie, die durch eine fischgrätenartige Anordnung von symmetrisch gestapelten Graphitschichten entlang der Achse der Filamente definiert ist, umfassend die Schritte des Behandelns eines hitzestabilen Trägers, auf dem im wesentlichen vollständig reduzierte, monokristalline Metallteilchen abgeschieden sind, mit einem kohlenstoffhaltigen Gas bei einer Temperatur von etwa 250°C bis zu etwa 700-800°C für eine ausreichende Zeitdauer, um Filamente einer gewünschten Dimension auf dem Träger zu bilden, wobei die obere Temperaturgrenze durch die Stabilität eines Metallcarbids bedingt ist, das vor der Nukleation von filamentartigem Kohlenstoff gebildet wird, und des anschließenden Abtrennens der Kohlenstoff-Filamente vom Träger und/oder den Metallteilchen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin die Größe der Metallteilchen reguliert wird, um den Durchmesser der Kohlenstoff-Filamente zu kontrollieren, und worin die Verteilungsdichte der Metallteilchen reguliert wird, um die Verteilungsdichte der Kohlenstoff-Filamente und die Länge des Filamentwachstums zu kontrollieren.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, worin man Metallteilchen mit einer Teilchengröße von mindestens etwa 5 Nanometer verwendet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, worin man Metallteilchen mit einer Teilchengröße von mindestens etwa 10 Nanometer verwendet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, worin man Metallteilchen verwendet, die in der Lage sind, instabile Metallcarbide zu bilden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, worin man Metallteilchen verwendet, die ferromagnetisch sind.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, worin die Metallteilchen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel und Legierungen davon ausgewählt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, worin die Kohlenstoff-Filamente anschließend mit einer kontrollierten Menge eines kohlenstoffhaltigen Gases bei einer Temperatur im Bereich von 900-1100°C behandelt werden, um ein Sekundärwachstum von Kohlenstoff an der äußeren Oberfläche des Filaments zu bewirken.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, worin die Kohlenstoff-Filamente anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 1100-1800°C in Abwesenheit eines kohlenstoffhaltigen Gases behandelt werden, um eine Reorientierung der Kristalle im Kohlenstoff-Filament zu bewirken.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15, worin der Träger aus nichtmetallischen Materialien, Metallen, nicht Carbide in großen Mengen bildenden Metallegierungen, Metalloxiden, Metallcarbiden, Metallsulfiden und Kohlenstoff ausgewählt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, worin der Träger aus Siliciumoxid, Aluminiumoxid und anderen inerten Trägermaterialien ausgewählt wird, unter der Voraussetzung, daß die Materialien günstige Metallteilchen-Träger-Wechselwirkungen zeigen, um die Bildung von Kohlenstoff-Filamenten auf den getragenen Metallteilchen zu fördern.

18. Verfahren zur Herstellung von verstärkten Polymeren, umfassend die Schritte des Imprägnierens oder Dispergierens der Kohlenstoff-Filamente nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einem geschmolzenen Polymer, einem Monomer oder einem Gemisch daraus und des anschließenden Polymerisierens oder Verfestigens der erhaltenen Zusammensetzung.



19. Verfahren nach Anspruch 18, worin die Kohlenstoff-Filamente in einem geschmolzenen Polymer oder Monomer oder Gemischen daraus dispergiert werden, und worin die so erhaltene Suspension vor dem Polymerisierungs- oder Verfestigungsschritt mit einer Scherkraft behandelt wird.

20. Verfahren nach Anspruche 18, worin die Kohlenstoff-Filamente mit am Ende der Filamente befindlichen ferromagnetischen Teilchen in einem geschmolzenen Polymer oder Monomer oder Gemischen daraus dispergiert werden, und worin die Suspension während der Verfestigung mit einem angelegten elektrischen und magnetischen Feld oder einer Kombination eines elektrischen und magnetischen Feldes behandelt wird.

21. Verstärktes Polymer, hergestellt durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20.

22. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, umfassend die Schritte des Behandelns der Kohlenstoff-Filamente nach einem der Ansprüche 1 bis 6 bei einer Temperatur von über etwa 900°C, während die Atmosphäre des kohlenstoffhaltigen Gasgemisches beibehalten wird, um das Wachstum der Kohlenstoffabscheidungen auf den Filamenten zu erhöhen, so daß ein dichter und homogener Kohlenstoffblock gebildet wird.

23. Kohlenstoff-Elektrode, erhalten durch das Verfahren nach Anspruch 22.

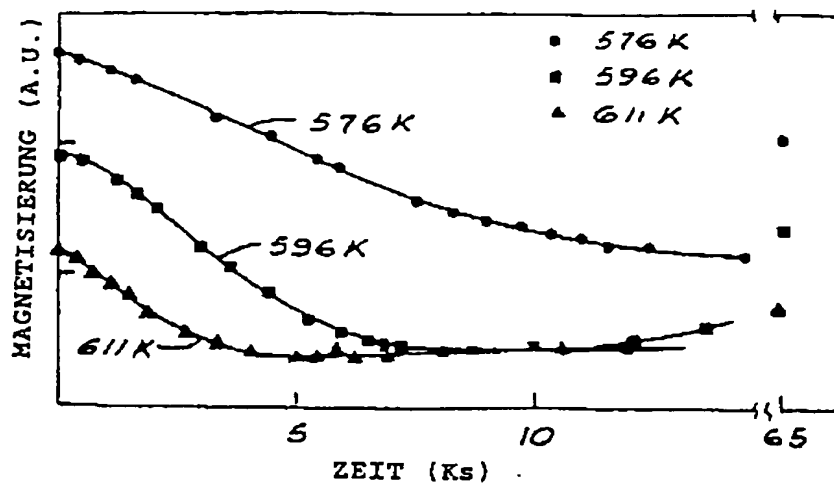


Fig. 1

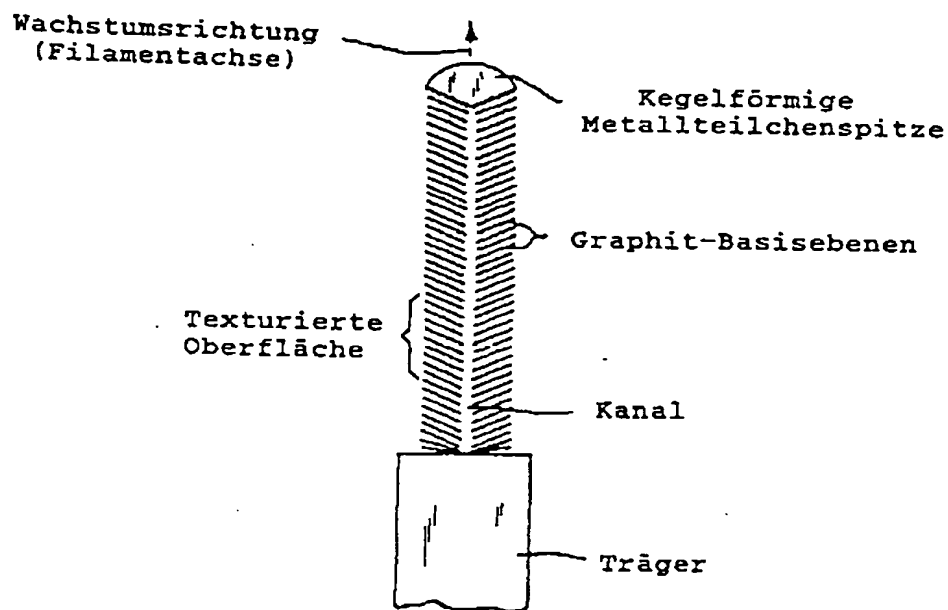


Fig. 2